

CuCl ナノ結晶の励起電子ダイナミクス

著者	矢野 聡
号	40
学位授与番号	1512
URL	http://hdl.handle.net/10097/38424

氏名・（本籍）	矢野 聡 ^{や の さとし}
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	理博第1512号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）物理学専攻
学位論文題目	CuCl ナノ結晶の励起電子ダイナミクス
論文審査委員	（主査）教授 齊 官 清四郎 教授 後 藤 武 生，助教授 須 藤 彰 三

論文目次

第1章	序論
第2章	測定方法と試料作製
第3章	77Kでの励起電子ダイナミクス
第4章	光学非線形現象の時間応答
第5章	2Kにおける励起電子状態
第6章	2Kでの励起電子ダイナミクスと光学的非線形現象
第7章	段階的緩和モデルに対する評価
第8章	ナノ秒光励起における飽和現象
第9章	結論
	謝辞
	参考文献
	公表論文

論文内容要旨

第1章 序論

CuCl ナノ結晶のような低次元系の物質では、電子、正孔や励起子が空間的に閉じ込められ、量子閉じ込めとよばれる現象が起きる。CuCl ナノ結晶では、電子、正孔や励起子及び励起子分子が閉じ込められるため、バルクよりも大きな光学非線形性を示すことが期待されており、多くの研究がなされてきた。しかし、これまでの実験ではナノ秒の光パルスレーザー励起下での測定であった。そのため、観測された非線形な現象の時間分解能が励起光のパルス幅のナノ秒程度であり、非線形現象の原因となるキャリアーのダイナミクスを知ることができなかった。また、CuCl ナノ結晶ではバルクで観測される束縛励起子の存在の報告はないので、その実態はよく分かっていない。従って、束縛励起子（束縛励起子分子）の非線形現象への影響も知られていない。

そこで、本研究では、バルク結晶の光学的性質が詳しく調べられており、量子サイズ効果が励起子閉じ込めになっている CuCl ナノ結晶を用いて、励起電子ダイナミクスを励起子や励起子分子発光の時間分解測定から明らかにする。また、同時にサブピコ秒のレーザーを用いた過渡吸収スペクトルの測定から非線形現象に関与する励起電子状態を明らかにし、その微視的起源を探索。さらに、低温 (2K) での測定から束縛励起子や束縛励起子分子状態の実態を明らかにし、その非線形現象への影響をダイナミクスの立場から探ることを目的とする。

第2章 測定方法と試料作製

試料には、NaCl 中の CuCl ナノ結晶を用いた。簡単に作製方法を述べると、1). CuCl 粉末を約 1mol % 混入した NaCl を単結晶化させる。2). アルゴン雰囲気中で熱処理を行い、ナノ結晶サイズを制御し、NaCl の (100) 面で切り出したものを試料とした。実験はサブピコ秒レーザーを用いて、バンド間励起での発光の時間分解測定をストリークカメラ法と和周波混合法を用いて行い、励起子や励起子分子の生成時間、寿命から各励起状態間の寿命を求めた。また非線形現象の時間応答を測定するため、バンド間励起でのポンプ・プローブ法による過渡吸収スペクトルの測定を行った。

第3章 77K での励起電子ダイナミクス

ナノ結晶中の励起電子ダイナミクスを調べるため、発光の時間分解測定を行った。10ps までの励起子と励起子分子発光の時間応答を調べたところ、両者に立上り時間 1~2ps が観測され、励起子分子発光の立上りは励起子よりも遅くなっていることがわかった (図 1 a)。また減衰時間では、励起子発光は緩やかな数十 ps の立上りと数百 ps の寿命をもち、励起子分子発光は数十 ps の寿命を持っていることがわかった (図 1 b)。この事は光で直接生成された電子・正孔対状態が 1~2ps で励起子や励起子分子に緩和し、その後励起子状態 (励起子分子状態) から基底状態 (励起子状態) まで数百 ps (数十 ps) で緩和していることを示している。これらの結果に対し、励起電子状態が電子・正孔対から基底状態まで段階的に緩和するとした段階的モデルを提案し、各励起状態間の寿命をパラメータとしてフィッティングを行った結果、電子・正孔対状態→励起子状態を 1.6ps, 励起子分子状態→励起子状態を 70ps, 励起子→基底状態を 400ps とすると立上りから減衰までの励起子励起子分子発光の時間応答を図 1 a, 1 b の様にうまく合わせることができる。この事は、段階的緩和モデルがナノ結晶中の励起電子のダイナミクスを説明するのに有効であることを示している。

第4章 光学非線形現象の時間応答

非線形現象の時間応答を調べるため、バンド間励起のポンプ・プローブ法による過渡吸収スペクトルを測定した。その結果、励起子吸収帯の形状変化 (光学非線形現象) と励起子分子発光帯のエネルギー領域に光学利得と誘導吸収が観測された。この励起子吸収帯の形状変化をモーメント解析を用いて吸収飽和 (M_0), シフト (M_1), ブロードニング (M_2) に分離し、それぞれの時間応答を調べると、 M_0 , M_2 は 5ps 以内の速い寿命、 M_1 は数十 ps と数百 ps の長い寿命を持っていることがわかった (図 2)。この時間応答 (Z_3) に対し、 M_0 , M_2 は電子・正孔対、 M_1 は励起子と励起子分子に関与しているとして、先ほどの段階的緩和過程を考え、発光の時間分解測定で用いたパラメータを使って時間応答を再現したところ、図 2 の実線のように実験結果をうまく説明できることがわかった。このことは、 M_0 , M_2 が電子・正孔対、 M_1 が励起子と励起子分子に起因していることを示している。また、励起子分子発光帯のエネルギー領域 (M 帯) に観測された光学利得と誘導吸収はその時間応答から励起子分子と励起子関与していることがわかった。これらの事から、光学非線形現象の起源を考察すると、 M_0 , M_2 の起源は電子 (正孔)

による遮蔽効果と励起子-電子散乱, M_1 の起源は励起子・励起子分子による励起子状態の充填効果であり, M 帯の構造は励起子と励起子分子間の双極子遷移による現象であると結論される。

第5章 2Kにおける励起電子状態

バルクで観測されるような束縛励起子の非線形現象に対する影響を調べるため, 2K で発光スペクトルや発光の時間分解, 過渡吸収スペクトルの測定を行った。発光スペクトルとその励起強度依存性を測定したところ, 励起子吸収端に新たな発光帯 BX と BM を観測し, その励起強度依存性は, BX は線形な変化で BM は励起強度に対し 2 乗の変化をすることがわかった。このことから BX は励起子, BM は励起子分子が関係している発光と思われる。一方で, 半導体ナノ結晶は電荷を持っていることが報告されており, イオン化した中心が存在していると仮定することができる。従って, H_3^+ の類推から, 表面のイオン化されたドナーに束縛された束縛励起子と束縛励起子分状態からの発光であると結論した。

第6章 2Kでの励起電子ダイナミクスと光学非線形現象

束縛励起子や束縛励起子分子が存在する系での励起電子のダイナミクスを調べるため, 発光の時間分解測定を行った。まず, 10ps までの時間領域では, 束縛励起子, 束縛励起子分子, 自由励起子分子発光には, 77K で測定した自由励起子発光の立上り時間よりも遅い 2 ~ 3ps の立上りが観測された。これは自由励起子からそれぞれの状態に緩和していることを示している。また, 発光の寿命も測定したところ, 束縛励起子には緩やかな立上りが観測され, 束縛励起子分子の寿命と一致していた。この結果は前章で結論した束縛励起子と束縛励起子分子の中心が同じイオン化したドナーであることを支持している。こうした時間分解測定の結果に対し, 77K と同様に段階的緩和過程を考え, 各励起状態間の寿命をパラメータとしてフィッティングを行うと実験結果をうまく説明できることがわかった。この事は, 段階的緩和モデルがナノ結晶中の励起電子のダイナミクスを説明するのに有効であることを示している。

最後に, 束縛励起子と束縛励起子分子の非線形現象に対する影響を調べるため, 77K と同様にポンプ・プローブ測定を行った。77K と同様のモーメント解析から得られた M_0 , M_1 , M_2 の時間応答に対し, 段階的緩和モデルを用いてフィッティングした結果, M_0 , M_2 は電子・正孔対に起因しており, 束縛励起子や束縛励起子分子の影響はないが, M_1 には影響していることがわかった。このことから, ナノ結晶中の励起子や励起子分子状態がバルクとは異なる光学非線形現象(励起子吸収帯のブルーシフト)を引き起こしていると結論される。

第7章 段階的緩和モデルに対する評価

77K や 2K での実験結果を説明するために用いた段階的緩和モデルの評価を, 実験結果に対するフィッティングで得られたパラメータの値から行った。その結果, 得られたパラメータの値が妥当であることを示し, 段階的緩和モデルがナノ結晶の励起電子ダイナミクスを説明するのに有効であることを示した。

第8章 ナノ秒光励起における飽和現象

ナノ秒光励起で励起子吸収帯の飽和現象や励起子発光の飽和現象のナノ結晶サイズ依存性を観測し, 2 つの飽和現象がナノ結晶中の励起子や励起子分子に起因していることを明らかにした, この結果は上述の光学非線形現象の解釈や段階的緩和モデルの基本的な概念を支持する結果である。

第9章 結 論

以上の実験結果から, CuCl ナノ結晶中の励起電子状態のダイナミクスおよび光学非線形現象に関与す

る励起電子状態とその微視的起源を明らかにした。さらに、低温での CuCl ナノ結晶中で束縛励起子や束縛励起子分子の存在とその原因を明らかにした。

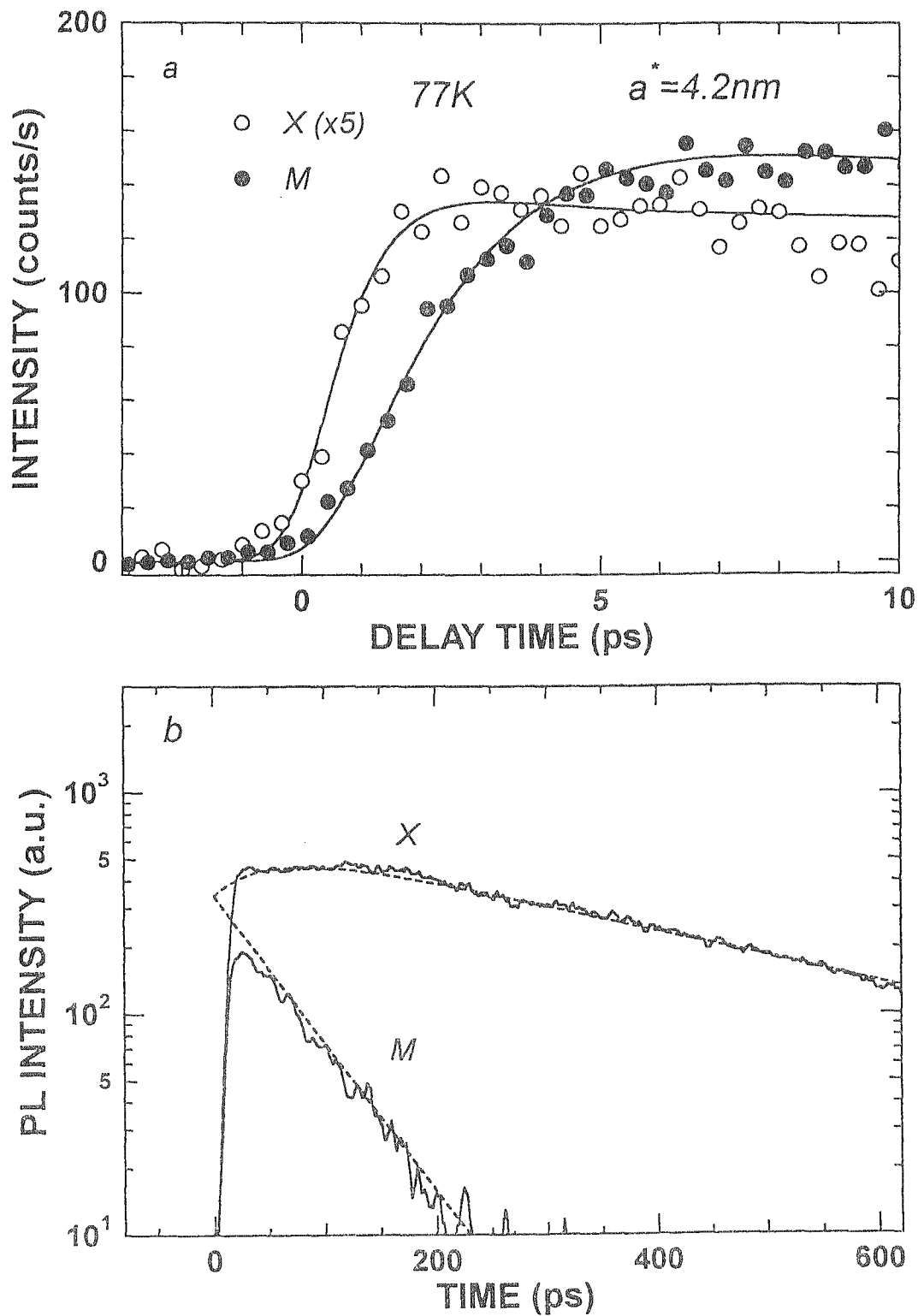


図1 : a) 10ps までの励起子，励起子分子発光の時間応答。○が励起子，●が励起子分子発光の時間応答を示す。実線は段階的緩和モデルを用いたフィッティングの結果。b) 500ps までの励起子，励起子分子発光の時間応答。X が励起子，M は励起子分子発光の時間応答を示す。破線は段階的緩和モデルを用いたフィッティングの結果。

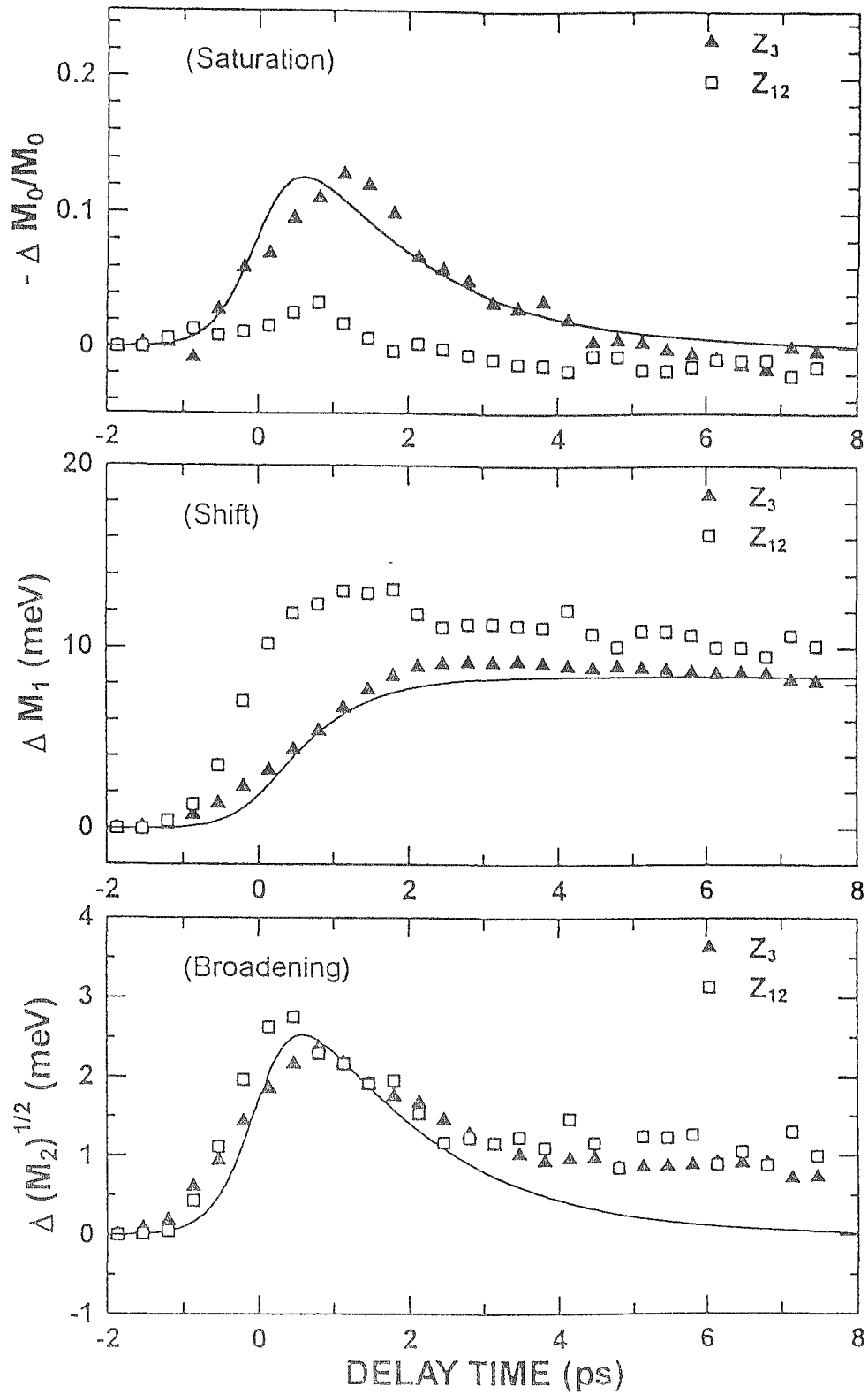


図 2 : 10ps まで時間領域の励起子吸収帯における吸収飽和 (M_0), ブルーシフト (M_1), ブロードニング (M_2) の時間応答。上から吸収飽和, ブルーシフト, ブロードニングを表す。 \blacktriangle は Z_3 励起子吸収帯, \square は Z_{12} 励起子吸収帯の形状変化の時間応答を示す。実線は, 吸収飽和とブロードニングは電子・正孔対状態, ブルーシフトは励起子, 励起子分子状態に関与するとして, 段階的緩和モデルを用いて再現した曲線。

論文審査の結果の要旨

矢野聡提出の論文は、NaCl 結晶中に埋め込まれた CuCl ナノ結晶の励起電子のダイナミックスと非線形光学効果を内容とするものである。

一般にナノ結晶では、大きな非線形光学感受率を持つことが期待され、数多くの研究論文が報告されている。しかしその原因となる励起電子系のダイナミックスについては、ほとんど知られていなかった。本論文では、ナノ結晶の非線形光学効果をダイナミックな立場から理解し、物理的原因を明らかにすることを目的としている。励起子重心運動の量子サイズ効果が最も明確に知られている CuCl ナノ結晶を用いて、サブピコ秒紫外パルスレーザー光を照射し、自然発光や励起子吸収の変化、透明領域に現われる誘導吸収や誘導発光の時間応答を測定した。77K では、紫外サブナノ秒パルス光照射後の発光、励起子吸収帯のピークエネルギーの移動、誘導吸収、発光利得の時間応答を励起電子の段階的緩和モデルを用いて解析し、ナノ結晶中の電子・正孔対、自由励起子、自由励起子分子の寿命を得ている。4K では、ナノ結晶表面にあると思われるイオン化ドナーに束縛された励起子の存在を発光スペクトルから見出し、バルク結晶で見られる中性ドナーに束縛された励起子では起こらない束縛励起子分子も発光スペクトルの解析から見出している。4K でも 77K と同様の非線形光学現象や発光の時間応答を励起電子のカスケード緩和モデルで解析することによって、ナノ結晶特有の束縛励起子、束縛励起子分子等の寿命やこれらの間のカスケード緩和を明らかにしている。加えて、強い光励起による励起子吸収帯の減少、吸収帯幅の増加は、電子・正孔による励起子内部のクーロン力の遮へい効果や励起子間相互作用に原因があること、励起子吸収帯のエネルギー移動は励起子の位相空間充填効果のために起こることを見出している。したがって、これらの知見は、ナノ結晶の光物性分野の研究を飛躍的に発展させることとなった。

以上のことから本論文は、自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、矢野聡提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。